

19

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-250851

(43)Date of publication of application : 05.10.1989

(51)Int.Cl. G01N 27/12

(21)Application number : 63-079330

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1988

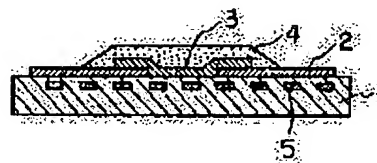
(72)Inventor : AWANO HIROSHI  
KAWABATA YUKA

## (54) GAS SENSOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain such a gas sensor that the forming process of a catalyst film is pure, variance in quality is small, and the catalyst film hardly deteriorates by forming the catalyst film of a burnt body of paste containing carrier powder and resin acid of a platinum group element.

CONSTITUTION: A specific pattern for a heating body 5 is formed on an alumina substrate 1 by using mixed film paste of platinum and tungsten, alumina thick film paste is printed thereupon in a film shape, and comb type counter electrodes 2 are printed further thereupon by using gold paste and then baked in a reducible atmosphere to manufacture a ceramic insulating substrate 1. Then, paste obtained by adding turpentine oil to the mixture of 2-ethyl hexanoic acid tin and resin film acid niobium is printed and baked on the counter electrodes 2 on the substrate 1 and then doped to form a tin oxide semiconductor film 3. Then the catalyst film 4 is formed on the semiconductor film 3. Then the gas sensing element where the catalyst film 4 is formed is put in a package to complete the sensor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-250851

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月5日

G 01 N 27/12

B-8105-2G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ガスセンサ

⑯ 特 願 昭63-79330

⑰ 出 願 昭63(1988)3月31日

⑱ 発 明 者 栗 野 宏 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会社東芝横浜事業  
所家電技術研究所内

⑲ 発 明 者 河 端 由 佳 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会社東芝横浜事業  
所家電技術研究所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 須 山 佐 一

明 細 書

1. 発明の名称

ガスセンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁基板と、この絶縁基板上に形成された一対の対向電極と、前記絶縁基板上に前記対向電極間に跨って形成された金属酸化物半導体からなるガス感応膜と、前記ガス感応膜上に形成された触媒膜とを備えたガスセンサにおいて、前記触媒膜が、担持体粉末と白金族元素の樹脂酸塩とを含むペーストの焼成物であることを特徴とするガスセンサ。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、品質のばらつきが小さく、かつ感度の経年安定性が良好なガスセンサに関する。

(従来技術)

従来から、可燃性ガスの漏出検知や室内の空気汚れの検知等の目的で、ガス感応体として金属

酸化物半導体を用いたガスセンサが使用されている。これらのガスセンサの中で、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムのようなn型半導体をガス感応体として用いたものでは、還元性ガスとの接触によって、その電気抵抗が減少することを利用してガスが検知され、反対にp型半導体を用いたものでは、還元性ガスとの接触によって、その電気抵抗が増加することを利用してガスが検知される。

しかしながら、このような半導体のみでは電気抵抗の減少や増加が起こりにくいため、一般にこの種のガスセンサでは、貴金属や金属酸化物等の触媒物質を担持させた多孔質の金属酸化物からなる触媒膜を、前記ガス感応膜上に厚膜法により形成して感度を高くすることが行われている。この触媒膜は、検知するガスに対して吸着、反応、拡散および透過の場を提供し、ガス感応膜の感度を向上させるうえに、適当なガス選択性を発揮する。

このような触媒膜(厚膜)は、従来から以下に示すプロセスで形成されている。

すなわち第4図のフローチャートに示すように、まずアルミナの微粉末を所定量秤量して一定量の水に分散させ、これに塩化白金酸（ヘキサクロロ白金（Ⅳ）酸）水溶液を加えて一定時間攪はんする（ステップ101）。次にこの分散液を減圧下で乾燥し（ステップ102）、雷かい機を用いて一定時間粉砕した（ステップ103）後、これを焼成し（ステップ104）、白金／アルミナ触媒粉体を得る。次いでこの粉体に、アルミニウムレジネート、テレピン油、エチルヒドロキシエチルセルローズ（EHEC）を加えてペースト化し（ステップ105）、金属酸化物膜上に所定のパターンでスクリーン印刷し（ステップ106）、乾燥（ステップ107）の後、焼成する（ステップ108）。なお、このフローチャートでは、スクリーン印刷によって塗膜を形成したが、EHEC等の量を変えて触媒ペーストの粘度を調整し、これをマイクロディスペンサや刷毛等で塗布する方法や、白金／アルミナ触媒粉体を塩基性塩化アルミニウム水溶液に分散させ、これを刷毛塗りす

る方法も知られている。

#### （発明が解決しようとする課題）

上述したように、従来の触媒膜の形成プロセスにおいては、混合（ステップ101、105）、乾燥（ステップ102、107）、焼成（ステップ104、108）の各工程が2回ずつ繰返され工程数が多いため、品質管理が難しいという問題があった。

また、触媒原料として貴金属の塩化物やクロロ錯化合物を用いているが、これらの化合物に由来する塩化物イオン（塩素イオン）は、焼成工程で塩化水素として完全に除去することができないため、触媒膜中に残留することになる。そして塩素イオンは多くの場合、触媒毒として作用するため、長期間の使用で触媒膜の機能が劣化し、エタノールのような妨害ガスに対する感度が高くなり、メタン等のパラフィン系ガスに対するガス感応選択性が低下するという問題もあった。

本発明はこれらの問題を解決するためになされたもので、触媒膜の形成プロセスが単純で、品質

のばらつきが小さく、かつ触媒膜の劣化が起これにくい長寿命のガスセンサを提供することを目的とする。

#### 〔発明の構成〕

##### （課題を解決するための手段）

本発明のガスセンサは、絶縁基板と、この絶縁基板上に形成された一対の対向電極と、前記絶縁基板上に前記対向電極間に跨って形成された金属酸化物半導体からなるガス感応膜と、前記ガス感応膜上に形成された触媒膜とを備えたガスセンサにおいて、前記触媒膜が、担持体粉末と白金族元素の樹脂酸塩とを含むペーストの焼成物であることを特徴としている。

本発明における担持体粉末としては、通常アルミナ粉末が使用されるが、必要に応じて、シリカ、カルシア等も併用することができる。シリカ、カルシア等の併用により触媒膜の気孔率が低下し、ガス選択性が変化するので、対象とするガスに応じて適宜この配合比を調整し感度を向上させることができる。

また本発明に使用される白金族の元素としては、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金等が挙げられる。

また、これらの白金族元素の樹脂酸塩としては、例えば、メタルレジネート溶液 89450（エンゲルハード社の商品名）【樹脂酸白金溶液】が挙げられる。

#### （作用）

本発明においては、担持体粉末と白金族元素の樹脂酸塩とを含むペーストとの混合物からなるペーストは、焼成という単純なプロセスで、触媒膜を形成する。

そして、前記ペーストは塩素イオンを含んでいないので、焼成工程で塩化水素が発生することがなく、さらに触媒膜中に塩素イオンが残留することもないので、長期にわたって触媒機能が劣化することがない。

#### （実施例）

以下、図面を参照しながら本発明の実施例を説明する。

第1図は本発明のガスセンサの一実施例を示す断面図である。

図において、符号1はアルミナ等のセラミックからなる絶縁基板を示しており、この絶縁基板1の表面には所定のパターンで対向電極2が形成されている。また、絶縁基板1上には対向電極2間に跨って金属酸化物膜3が形成されており、この金属酸化物膜3上には触媒膜4が形成されている。さらに絶縁基板1の内部には、ガスの吸脱着速度を速め感度と応答性を高めるために、発熱体5が埋設されている。

この実施例のガスセンサは、次のような方法で製造される。

まず、アルミナ基板の上に、白金-タングステンの混合膜ペーストにより所定のパターンで発熱体5のパターンを形成し、その上に、アルミナ厚膜ペーストを膜状に印刷し、さらにその上に金ペーストによりくし形の対向電極を印刷した後、還元性雰囲気中で焼成することによって、発熱体5を内蔵し、かつ表面に対向電極2が形成されたセラミック絶縁基板1を製造する。

次に2-エチルヘキサノール酸スズと樹脂酸ニオブとの混合物に、EHECとテレピン油とを加えたペーストを、絶縁基板1の対向電極2上に印刷し焼成して、ドーパントとして酸化ニオブが添加された酸化スズ半導体膜3を形成する。

次いで、この半導体膜3上に触媒膜4を第2図のフローチャートに示すプロセスで形成する。

すなわち、微粉状のアルミナ粉体に、たとえばメタルレジネート溶液89450（エンゲルハート社の商品名）のような樹脂酸白金溶液を所定量加え、一定時間攪はん混合（ステップ201）する。このとき、樹脂酸白金溶液とともに樹脂酸アルミニウム溶液を少量添加すると、より強固な膜が形成される。

次いで、こうして得られたペースト塗膜を、酸化スズ半導体膜3上にスクリーン印刷（ステップ202）した後、この塗膜を約120℃のオープン内で乾燥し（ステップ203）、次いで600℃の電気炉で焼成する（ステップ204）。

こうして触媒膜4が形成されたガス感応素子を、ステンレスメッシュ窓つきのパッケージ内に適当な方法で組込むことによって、ガスセンサが完成する。

次に、このようにして製造した実施例のガスセンサについて、半導体抵抗（ $R_{air}$ ）および各種ガスに対する感度（ $R_{air}/R_{gas}$ ）を、バッチごとに（1バッチあたり50個）400℃の温度でそれぞれ測定した。

また、比較のために、従来の方法で触媒膜を形成し、こうして得られたガスセンサ（比較例）の特性を実施例と同様にして測定した。

これらの測定結果からバッチごとの平均値と標準偏差をそれぞれ求めた。その結果を次表に示す。

（以下余白）

		感度 ( $R_{air}/R_{gas}$ )[500ppm]			半導体抵抗 ( $R_{air}$ )[ $\Omega$ ]	
		メタン	水素	エタノール		
実施例	バッチ1	5.3±0.4	4.3±0.7	3.1±0.3	11.0±1.5	2
	2	5.1±0.6	4.4±0.5	3.1±0.4	10.7±1.3	
比較例	バッチ1	4.0±0.5	3.5±0.6	3.8±0.4	11.0±1.4	2
	2	3.5±0.4	3.4±0.7	4.0±0.3	9.7±1.2	

（平均値±標準偏差）

（以下余白）

上表に示されたように、実施例のガスセンサは比較例のガスセンサに比べて、バッチ間の特性の差異が小さく、品質のばらつきが小さくなっている。

また、この実施例と比較例のガスセンサの感度の経時変化は、第3図に示す通りであり、実施例のガスセンサは比較例のガスセンサに比べて、各ガスに対する感度の経時変化がいずれも小さく、特にメタンに対する感度の経時的な低下が小さくなっていることがわかる。

なお、以上の実施例においては、触媒塗膜の形成を平板状の絶縁基板上にスクリーン印刷することによって行ったが、触媒ペーストの粘度を調整し、これを刷毛塗り等の方法で塗布するようにしてもよい。

また、円筒形等の他の形状の絶縁基材上に塗膜を形成し焼成しても、同様に経年安定性の高いガスセンサを得ることができる。

#### 〔発明の効果〕

以上の実施例からも明らかなように、本発明の

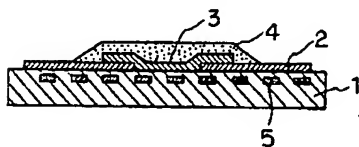
ガスセンサにおいては、触媒膜が、担持体粉末と白金族の樹脂酸塩との混合ペーストの塗膜の焼成によって形成されているので、塩素イオンの残留による劣化が起こりにくくガスに対する感度の経時的変化が小さい。

また、触媒膜の形成プロセスが単純であるため、品質管理がしやすく製品ごとの品質のばらつきが小さい。

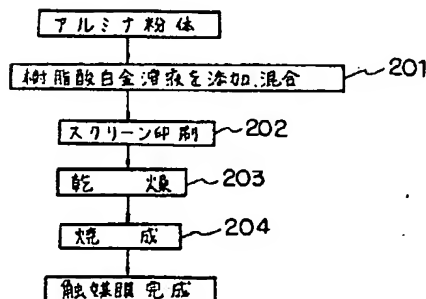
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のガスセンサの一実施例に示す断面図、第2図は本発明の実施例における触媒膜の形成プロセスを示すフローチャート、第3図はこの実施例と比較例の感度の経時変化を示すグラフ、第4図は従来からの触媒膜の形成プロセスを示すフローチャートである。

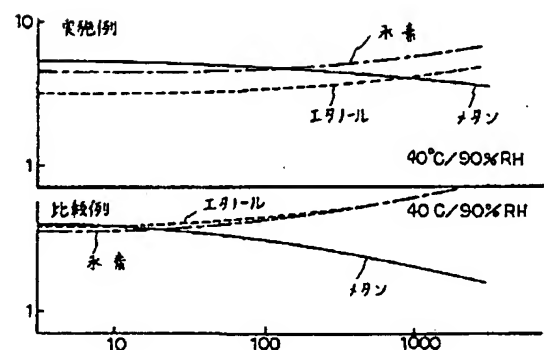
- 1 ……絶縁基板
- 2 ……対向電極
- 3 ……金属酸化物半導体膜
- 4 ……触媒膜
- 5 ……発熱体



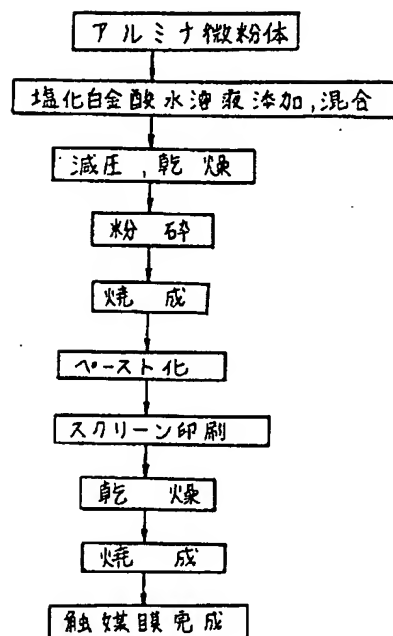
第1図



第2図



第3図



第4図